

Open-loop polymerized phenolic resin and relevant composite fibre-reinforced material

Patent number: CN1115772
Publication date: 1996-01-31
Inventor: XIE MEILI (CN); YI GU (CN); ZAIJUN LU (CN)
Applicant: SICHUAN UNION UNIV (CN)
Classification:
- International: C08L61/06; C08L63/00; C08J5/04
- European:
Application number: CN19940111852 19940729
Priority number(s): CN19940111852 19940729

Abstract of CN1115772

By means of blending Benzoxazine, epoxy resin and/or phenolic resin, regulating the kind and amount of solvent, catalyst and curing agent and soaking or coating fibre and fabric, composite fibre-reinforced material is produced. With high heat stability, excellent electrical, physical and mechanical properties and esp outstanding high-temp. mechanical strength, the said material is suitable for use as structural and electrically insulating material working at 150-180 deg.C for a long time.

Data supplied from the *esp@comet* database - Worldwide



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94111852.5

[51]Int.CI⁶

C08L 61/06

3)公开日 1996年1月31日

2)申请日 94.7.29

1)申请人 四川联合大学

地址 610065四川省成都市磨子桥

2)发明人 顾宜 鲁在君 谢美丽 蔡兴贤

[74]专利代理机构 成都科技大学专利代理事务所

代理人 邓继轩

C08L 63/00 C08J 5/04

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

4)发明名称 开环聚合酚醛树脂与纤维增强复合材料

7)摘要

一种开环聚合酚醛树脂与纤维增强复合材料,它由自制 Benzoxazine 与环氧树脂和/或酚醛树脂共,经过调节溶剂、催化剂或固化剂种类及用量、浸或涂敷纤维、织物来实现复合材料的增强作用。该产品具有较高的热稳定性、电气、物理和机械性能优良,尤其是高温机械强度突出,适用作 150—180℃ 长使用的耐高温的结构材料和电绝缘材料。成本低,于推广应用,有显著的经济效益和社会效益。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种开环聚合酚醛树脂与纤维增强复合材料, 其特征在于该复合材料的配方组分(按重量分计)为,

Benzoxazine 30—90 份

环氧树脂(可用二官能、三官能或四官能通用型或高性能环氧树脂)
10—50 份

酚醛树脂(可用分子量不同的线型酚醛树脂) 20—70 份

固化剂或催化剂(可用无机酸、有机酸、酸酐、伯胺、仲胺、叔胺
或六次甲基四胺) 0.1—8 份

溶剂(可用甲苯、二甲苯、乙醇、丙酮或四氢呋喃) 80—120 份

按上述配方分别称量, 将开环聚合酚醛树脂(Benzoxazine、环氧树脂或酚醛树脂)配制成溶液, 该树脂溶液粘度(涂4#杯25℃)在10~20秒内, 凝胶化时间(平板小刀法150℃)在30秒至6分钟之内, 固含量为40—60%, 然后用该树脂溶液浸渍或涂敷纤维或纤维织物, 浸胶料的烘焙温度为50—140℃, 烘焙时间5—15分钟, 预浸料中挥发物含量<2%, 可溶性树脂含量>90%, 胶含量为35—45%, 复合材料的压制成型温度为160—200℃, 压制时间为2~3小时。

2. 按照权利要求1所述开环聚合酚醛树脂与纤维增强复合材料, 其特征在于该复合材料的Benzoxazine制备用原料配方组分(按重量分计)为,

酚类化合物 30—70 份

胺类化合物 30—70 份

甲醛或多聚甲醛 25—35 份

溶剂 120—250 份

Benzoxazine 的合成分两步进行，第一步是在溶剂下，于 $0 \sim 20^{\circ}\text{C}$ （或在 $40-60^{\circ}\text{C}$ 下加入胺类化合物于甲醛溶液中后，迅速加入酚类化合物）胺类化合物与甲醛或多聚甲醛反应生成 N -二羟甲基化合物，通过控制（加入 KOH 、 NaOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、三乙醇胺、三乙胺、吡啶、咪唑） PH 值在 $8-10$ 之间，使 N -二羟甲基在溶液中稳定。第二步加入酚类化合物后，使 N -二羟甲基化合物首先在酚羟基邻位反应，随后与酚羟基之间脱水闭环生成 Benzoxazine 环状结构化合物，成环率为 $60 \sim 95\%$ 。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述开环聚合酚醛树脂与纤维增强复合材料，其特征在于该复合材料的 Benzoxazine 制备的酚类化合物为苯酚、邻甲酚、对叔丁基苯酚、间甲酚、对氯苯酚、对硝基苯酚、对氰基苯酚、双酚 A、双酚 B、二羟基二苯醚、对苯二酚或低分子量线型酚醛树脂。

4. 按照权利要求 1 或 2 所述开环聚合酚醛树脂与纤维增强复合材料，其特征在于该复合材料的 Benzoxazine 制备的胺类化合物为甲胺、乙胺、氨、对苯二胺、间苯二胺、己二胺、乙二胺、二苯甲烷二胺、二苯醚二胺或二苯砜二胺。

5. 按照权利要求 1 或 2 所述开环聚合酚醛树脂与纤维增强复合材料，其特征在于该复合材料的 Benzoxazine 制备的溶剂为甲苯、二甲苯、二氧六环、乙醇、二氯乙烷、异丙醇或四氢呋喃。

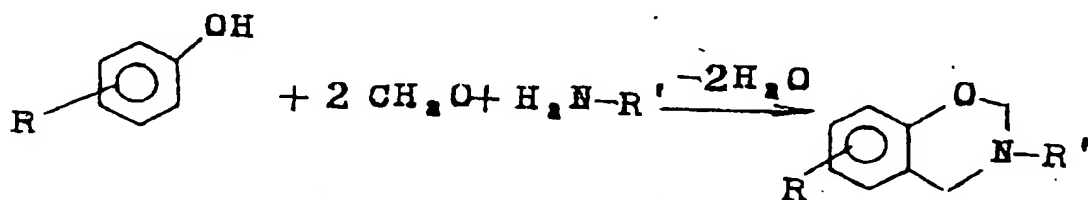
6. 按照权利要求 1 所述开环聚合酚醛树脂与纤维增强复合材料，其特征在于该树脂体系的固化剂或催化剂为无机酸、有机酸、伯胺、仲胺、叔胺、酸酐或六次甲基四胺。

说 明 书

开环聚合酚醛树脂与纤维增强复合材料

本发明涉及一种开环聚合酚醛树脂与纤维增强复合材料及其制造方法，该树脂含苯并恶嗪（1-噁-3-唑四氢化萘）环状结构化合物（每一个分子中至少含一个环状结构），环氧树脂和/或酚醛树脂以及固化剂和/或催化剂组分。纤维增强复合材料可作耐高温结构材料和电绝缘材料使用。

40年代，国外对酚类化合物、胺类化合物和甲醛的合成反应进行了较系统的研究，合成了含苯并恶嗪(Benzoxazine)环状结构的化合物，反应式如下：



式中 R = 氢、卤素原子，烷基，烷氧基等

R' = 脂肪族或芳香族基团

与其他有关酚醛的缩合反应比较，该反应的一个突出的特点是酚羟基参与了闭环反应。

1973年，德国人 H. Schreiber 在德国专利 2255504 和 2323936 中报导了 Benzoxazine 化合物的开环聚合反应，并通过 Benzoxazine 化合物与环氧树脂或酚醛树脂的共聚制得新型酚醛塑料。这种开环聚合酚醛树脂制品的耐热性较低，虽经 200℃ 处理 21 小时，马丁耐热性仍低于 100℃。Schreiber 进行了多方面尝试，但马丁耐热性最高只能达到 120~130℃，最后采用脂环族的环氧树脂与 Benzoxazine 化合物共聚才得到玻璃化转变温度 > 200℃ 的塑料，并获得美国专利 Re. 32745 授权日期，1988 年 9 月 6 日。由于脂环族环氧树脂

的成本较高，难以实现工业化规模的生产和应用。与此同时，美国人 Higginbottom 也就 Benzoxazine 化合物与胺类化合物混合制备阴极电泳涂层获得美国专利 4557979。

本发明的目的是针对现有技术的不足而提供一种开环聚合酚醛树脂与纤维增强复合材料。它是由自制 Benzoxazine 与环氧树脂和/或酚醛树脂共混，经过调节溶剂、催化剂或固化剂的种类及用量，浸渍或涂敷纤维、织物来实现复合材料的增强作用。该产品具有较高的热稳定性，电气、物理和机械性能优良，适用作 150~180℃ 长期使用的耐高温结构材料和电绝缘材料。

本发明提供的开环聚合酚醛树脂与纤维增强复合材料的配方组分（按重量计）为，

Benzoxazine 30—90 份

环氧树脂（可用二官能、三官能或四官能通用型或高性能环氧树脂）
10—50 份

酚醛树脂（可用分子量不同的线型酚醛树脂）20—70 份

固化剂或催化剂（可用无机酸、有机酸、伯胺、仲胺、叔胺、酸酐或六次甲基四胺）
Q 1—8 份

溶剂（可用甲苯、二甲苯、乙醇、丙酮或四氢呋喃）80—120 份

按上述配方分别称量，将开环聚合酚醛树脂（Benzoxazine，环氧树脂或酚醛树脂）配制成溶液，该树脂溶液粘度（涂 4# 杯 25℃）在 10~20 秒内，凝胶化时间（平板小刀法 150℃）在 30 秒至 6 分钟之间，固含量 40—60%。然后用该树脂溶液浸渍或涂敷纤维或纤维织物，纤维可用玻璃纤维、玻璃布、碳纤维及碳布，为了完全去掉溶剂，并适当提高预聚物的反应程度以满足复合材料压制工艺的要求，依据差热分析（DTA）

和扭辨分析 (TBA) 对树脂固化过程的研究结果和树脂凝胶化时间的测定结果, 确定浸胶料的烘焙条件为, 烘焙温度为 $50-140^{\circ}\text{C}$, 烘焙时间为 $5-15$ 分钟。由此得到的预浸料中挥发物含量 $< 2\%$, 可溶性树脂含量 $> 90\%$, 胶含量为 $35-45\%$, 复合材料的最终压制成型温度为 $160-200^{\circ}\text{C}$, 压制时间 $2-3$ 小时, 获得各种复合材料制品。

Benzoxazine 的合成是通过酚类化合物、胺类化合物与甲醛反应而制得, 其起始原料的配方组分 (按重量计) 为,

酚类化合物 (可用苯酚、对甲酚、对叔丁基苯酚、间甲酚、对氯苯酚、对硝基苯酚、对氨基苯酚、对氯基苯酚或低分子量线型酚醛树脂)

30 ~ 70 份

胺类化合物 (可用甲胺、苯胺、氨、二苯甲烷二胺、二苯醚二胺、二苯砵二胺、对苯二胺、间苯二胺、己二胺或乙二胺)

30 ~ 70 份

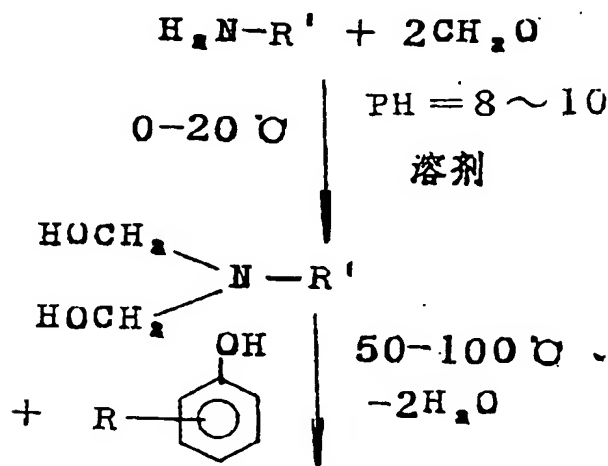
甲醛或多聚甲醛

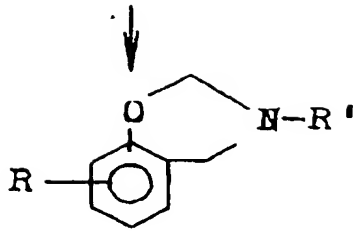
25 ~ 35 份

溶剂 (可用甲苯、二甲苯、二氧六环、乙醇、二氯乙烷、异丙醇或四氢呋喃)

120 ~ 250 份

Benzoxazine 的反应式为





R 为氢、卤素原子、烷基、烷氧基；R' 为脂肪族或芳香族基团。

Benzoxazine 环状结构的合成分两步进行，第一步是在溶剂存在下，于 $0-20^{\circ}\text{C}$ ，胺类化合物与甲醛或多聚甲醛反应生成 N-二羟甲基化合物，通过控制（加入 KOH、NaOH、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、三乙醇胺、三乙胺、吡啶、咪唑）PH 值在 8—10 之间，使 N-二羟甲基在溶液中稳定，从而避免脱水醚化或分子内脱水生成西佛碱；第二步加入酚类化合物后，N-二羟甲基化合物首先在酚羟基邻位反应，随后与酚羟基之间脱水闭环生成 Benzoxazine 环状结构化合物，成环率为 60—95%。

Benzoxazine 环状结构的合成亦可在较高温度（ $40-60^{\circ}\text{C}$ ）下加入胺类化合物于甲醛溶液中迅速加入酚类化合物反应生成 Benzoxazine 环状化合物。

表 1 就本发明的开环聚合酚醛树脂玻璃布层压板（MDAPF1-EGF）的性能测试值与国内主要几种 H 级电绝缘玻璃布层压板的性能值进行比较（包括改性二苯醚树脂、有机硅环氧树脂和双马来酰亚胺树脂玻璃布层压板）。除了马丁温度为 222°C 略偏低外，开环聚合酚醛树脂玻璃布层压板的其它各项机械性能和电气性能值均达到或超过上述各种层压板的指标，尤其是 180°C 的弯曲强度为 262 MPa，保持率 $> 50\%$ 。开环聚合酚醛树脂纤维增强复合材料适用于 $150^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 长期使用的耐高温机器零件、结构件、真空泵旋片，以及 F、H 级电机、变压器等设备中作槽楔、绝缘垫板、垫块、接线板等耐高温绝缘构件。

表1 几种H级层压玻璃板的性能比较

指标名称	指 标 值			
	上3255二苯醚层 压玻璃板	9334双马来酰亚胺 层压玻璃板	3250有机硅环氧 层压玻璃板	本发明的MDAPF1- EGF层压玻璃板
密度, g/cm^3	H	≥ 1.70	H	1.73
耐热等级		H		H
马丁温度, $^{\circ}C$	≥ 250	≥ 280	≥ 250	222
弯曲强度, MPa, 常态	≥ 343	≥ 343	≥ 196	443
180 $^{\circ}C$		≥ 176		262
拉伸强度, MPa, 纵向	≥ 294		≥ 167	327
冲击强度, KJ/m^2 , 纵向	≥ 147	≥ 147	≥ 78.4	176
粘合强度, N	≥ 5688	≥ 4900	≥ 1960	7068
表面电阻率, $M\Omega$, 常态时	$\geq 10^6$	$\geq 10^6$	$\geq 10^7$	4.3×10^7
浸水后	$\geq 10^3$	$\geq 10^4$	$\geq 10^5$	4.6×10^6
体积电阻率, $M\Omega \cdot m$, 常态时	$\geq 10^6$	$\geq 10^6$	$\geq 10^5$	1.7×10^7
浸水后	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	$\geq 10^3$	1.2×10^5
180 $^{\circ}C$	$\geq 10^2$	$\geq 10^2$	$\geq 10^2$	1.4×10^4
介质损耗因数		≤ 0.05	≤ 0.04	0.012

本发明具有如下优点：

1. 开环聚合酚醛树脂是一类新型树脂体系，固化过程中无小分子放出，克服了传统酚醛树脂固化为缩合反应、释放小分子的弊病，制品孔隙率低。纤维增强复合材料的成型加工性好，设备通用，易于实现工业化生产。

2. 开环聚合酚醛树脂具有较高的热稳定性，纤维增强复合材料的电气、物理及机械性能优良，尤其是高温机械强度突出，适用作150℃~180℃长期使用的耐高温高性能结构材料和电绝缘材料。

3. 本发明的Benzoxazine化合物的合成工艺简单，操作方便，设备通用，环化率高。

4. 开环聚合酚醛树脂的成本大大低于双马来酰亚胺树脂、二苯醚树脂和有机硅树脂，具有高的性能/价格比，经济效益显著。

实施例：

1. 在配备搅拌器、回流冷凝器和温度计的三颈瓶中加入由例5合成的Benzoxazine化合物甲苯溶液（固含量40%）200份，6101环氧树脂20份，N,N-二甲基苄胺1份，在50℃混合30分钟，得到固含量43%的开环聚合酚醛树脂溶液，粘度（涂4#杯，25℃）为12.5秒，凝胶化时间（平板小刀法，150℃）为4分钟。树脂溶液浸渍KH-550处理的无碱玻璃布，经100~120℃烘焙12分钟得预浸料。预浸料21层迭加后加模板放入压床，升温，视流胶情况逐步加压，150~160℃施满压，在170~180℃热压固化2小时。再经170℃后处理3小时，得到红棕色的玻璃布层压板。TGA分析，固化树脂失重5%、15%和50%的温度分别为336℃、468℃和609℃。物性检测，玻璃布层压

板的吸水性（蒸馏水浸泡48小时）为0.7%，粘结强度6.7KN，常态和180℃的弯曲强度、体积电阻率分别为517MPa和267MPa、 $4.1 \times 10^{11} \Omega \cdot m$ 和 $5.2 \times 10^8 \Omega \cdot m$ ，常态的介电常数和介质损耗角正切值为4.75和0.03。

2. 按例4合成的Benzoxazine化合物溶液（固含量32%）250份、6101环氧树脂20份，N,N-二甲基苄胺1份，在50℃混合30分钟，得到橙黄色开环聚合酚醛树脂溶液，粘度（4#杯，25℃）11.5秒，凝胶化时间（平板小刀法，150℃）5分40秒，树脂溶液浸渍KH-550处理的无碱玻璃布，按照例1的成型工艺，得到浅红棕色玻璃布层压板。层压板常态的弯曲强度650MPa，体积电阻率 $4.2 \times 10^{11} \Omega \cdot m$ ，180℃的弯曲强度223MPa。

3. 由例5合成的Benzoxazine化合物溶液，经减压蒸馏除去溶剂。Benzoxazine固体50份、线性酚醛树脂50份、六次甲基四胺6份等组分溶于100份丙酮中，30℃搅拌30分钟，得到红棕色开环聚合酚醛树脂溶液，粘度（涂4#杯，25℃）14秒，凝胶化时间（平板小刀法，150℃）37秒。树脂溶液浸渍KH-550处理的无碱玻璃布，在60℃烘焙10分钟，预浸料22层迭合加模板，90℃入压床，升温，视流胶情况逐渐施压，130℃施满压，在170℃热压固化2小时，再于170℃后处理3小时，得黄棕色玻璃布层压板。固化树脂失重（TGA）5%、15%和50%的温度分别为295℃、435℃和530℃。层压板常态弯曲强度、体积电阻率和介电常数分别为576MPa、 $4.1 \times 10^{12} \Omega \cdot m$ 和4.65，155℃的弯曲强度为318MPa。

4. 在配备搅拌器、冷凝器和温度计的三颈瓶中, 加入多聚甲醛 12 g (0.4 mol)、乙醇 20 ml、NaOH 0.2 g, 在 40℃ 反应 1 小时至溶液透明 (PH > 8), 冰浴降温至 5℃, 加入苯胺 18.8 g (0.2 mol)、二氧六环 60 ml, 在 5℃ 搅拌 1 小时后, 加入双酚 A 22.8 g (0.1 mol)、二氧六环 40 ml, 升温至 80℃ 回流 5 小时后降温, 生成淡黄色 Benzoxazine 化合物透明溶液。¹H-NMR 检测成环率 > 80%。

5. 多聚甲醛 6 g (0.2 mol)、乙醇 20 ml、NaOH 0.1 g, 在 40℃ 反应 1 小时至溶液透明, 降温至 14℃ 加入甲苯 20 ml、二苯甲烷二胺 9.98 g (0.05 mol), 在 15℃ 反应 1 小时后, 加入甲苯 20 ml、苯酚 9.4 g (0.1 mol), 升温至 80℃ 回流 5 小时后降温、静置分层, 分离上层水液, 得到淡黄色的 Benzoxazine 化合物甲苯溶液。成环率 > 70%。

6. 36% 的甲醛水溶液 7.6 ml (0.1 mol), 三乙胺 0.18 g, 搅拌升温至 50℃, 加入二苯甲烷二胺 4.95 g (0.025 mol), 二胺溶解后加入间甲酚 5.4 g (0.05 mol)、甲苯 30 ml, 升温至 80℃ 回流 4 小时, 降温沉析出 Benzoxazine 化合物白色粉状物。成环率 > 95%。